

# SILICON SINGLE CRYSTAL, ITS PRODUCTION AND APPARATUS FOR PRODUCTION

Patent Number: JP11043396

Publication date: 1999-02-16

Inventor(s): OHASHI WATARU;; SUNAKAWA TATSUNORI;; OKAJIMA MASAKI;; HASEBE MASAMI;; OKUBO MASAMICHI

Applicant(s): NIPPON STEEL CORP;; NITTETSU DENSHI KK

Requested Patent: ☐ JP11043396

Application Number: JP19970197547 19970723

Priority Number (s):

IPC Classification: C30B29/06; C30B15/14; C30B15/20; H01L21/208

EC Classification:

Equivalents:

---

## Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a Czochralski(cz) silicon single crystal, remarkably reduced in crystal originated particle(COP) defects, excellent in withstand voltage characteristics of an oxide film or remarkably reduced in dislocation defects and excellent in device characteristics such as PN junction leak current characteristics.

**SOLUTION:** An apparatus for producing having a cooling part 40 arranged so as to surround a silicon single crystal S near the surface of a silicon melt M, heat insulating parts 41 and 42 provided on the side of the surface of the melt of the cooling part 40 and on the side of the outer peripheral surface thereof and a heating part 50, arranged so as to surround the silicon single crystal S above the cooling part 40 and having  $\geq 200$  mm length in the crystal growth direction is used in the production of the silicon single crystal S having  $\geq 100$  mm diameter according to the Czochralski method. The pulling up and growing of the crystal is carried out under conditions so as to provide 12 deg.C/m cooling gradient from the crystal solidification temperature to 1,300 deg.C crystal temperature and  $\geq 200$  mm holding region where the crystal temperature is  $\geq 1,200$  deg.C and the solidification temperature or below.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43396

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 3 0 B 29/06  
15/14  
15/20  
H 0 1 L 21/208

識別記号  
5 0 2

F I  
C 3 0 B 29/06 5 0 2 E  
15/14  
15/20  
H 0 1 L 21/208 P

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197547

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月23日

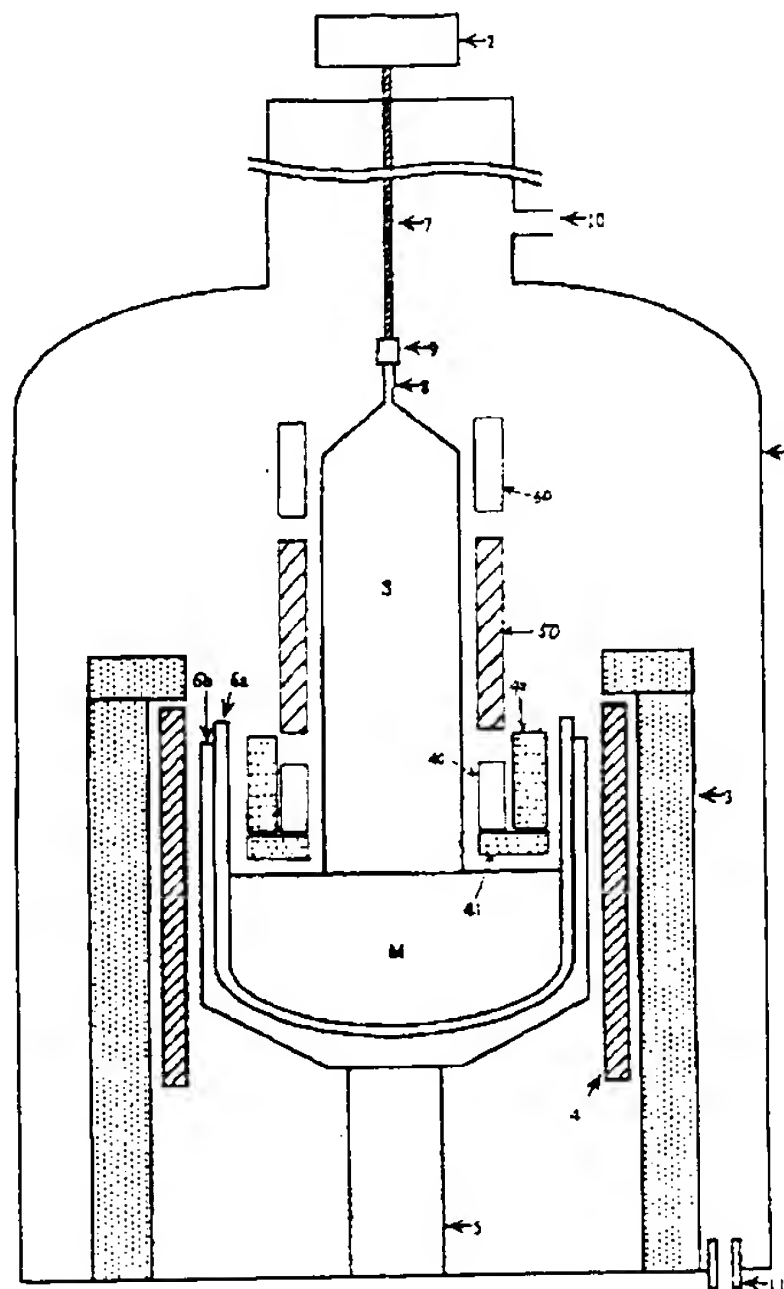
(71) 出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
(71) 出願人 000111096  
ニッテツ電子株式会社  
東京都中央区八丁堀三丁目11番12号  
(72) 発明者 大橋 渡  
神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号  
新日本製鐵株式会社技術開発本部内  
(72) 発明者 砂川 辰則  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内  
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶およびその製造方法ならびに製造装置

(57) 【要約】

【課題】 COP欠陥の著しく少ない酸化膜耐圧特性に優れた、あるいは転位欠陥の著しく少ないPN接合リーク電流特性などのデバイス特性に優れたCZシリコン単結晶を製造する。

【解決手段】 チョクラスキー法による直径100mm以上のシリコン単結晶の製造において、融液M面近傍においてシリコン単結晶Sを取り囲むように配置した冷却部(40)と、この冷却部の融液面側および外周側面に設けた断熱部(41、42)と、前記冷却部の上方にシリコン単結晶を取り囲むように配置された結晶成長方向に200mm以上の長さを有する加熱部(50)とを有する製造装置を用い、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配2℃/mm以上とし、その後結晶温度が1200℃以上凝固温度以下での保持領域が200mm以上となる条件で結晶引上成長を行なう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チョクラルスキー法による直径100mm以上のシリコン単結晶の製造において、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配2℃/mm以上とし、その後結晶温度が1200℃以上凝固温度以下での保持領域が200mm以上となる条件で結晶引上成長を行なうことを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項2】 1200℃以上凝固温度以下での保持領域前の結晶温度を1150℃以下にしないことを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項3】 1200℃以上凝固温度以下での保持領域後の結晶温度を1150～900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却することを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項4】 1200℃以上凝固温度以下での保持領域前の結晶温度を1150℃以下にしないことに加えて、1200℃以上保持領域後の結晶温度を1150～900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却することを特徴とする請求項1に記載のシリコン単結晶の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の方法で製造されたシリコン単結晶であって、COP体積密度が $1E5$ 個/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするデバイス特性に優れたシリコン単結晶。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかに記載の方法で製造されたシリコン単結晶であって、転位欠陥体積密度が $1E2$ 個/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするデバイス特性に優れたシリコン単結晶。

【請求項7】 融液面近傍においてシリコン単結晶を取り囲むように配置した冷却部と、この冷却部の融液面側および外周側面側に設けた断熱部と、前記冷却部の上方にシリコン単結晶を取り囲むように配置された結晶成長方向に200mm以上の長さを有する加熱部とを有することを特徴とするシリコン単結晶の製造装置。

【請求項8】 融液面より100mm以上上部にシリコン単結晶を取り囲むように配置した冷却部と、この冷却部から融液面に向かってシリコン単結晶を取り囲むように熱伝導の良い材料を配置し、シリコン単結晶を取り囲むように200mm以上の長さを有する加熱部とを有することを特徴とするシリコン単結晶の製造装置。

【請求項9】 前記加熱部の上方に、シリコン単結晶を取り囲むように配置されたさらなる冷却部を有することを特徴とする請求項7または8に記載のシリコン単結晶の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チョコラルスキー法（以下、CZ法）により製造されたデバイス特性に優れたシリコン単結晶およびその製造方法ならびに製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】CZシリコン単結晶は、電気的特性のみならず機械的特性にも優れた特徴を有しているため、従来よりLSI用の材料として広く用いられている。ところが、シリコン単結晶の酸化膜耐圧に代表されるデバイス特性は、製造方法の違いにより大きく異なることが知られており、例えばCZシリコン単結晶の酸化膜耐圧は浮遊帯溶融法（FZ法）により製造されたシリコン単結晶や、CZシリコンウェハーにシリコン薄膜をエビタキシャル成長させたウェハーのそれに比べて著しく低い。一方、近年のデバイス集積度の微細化に伴ない、ゲート酸化膜の信頼性向上が強く望まれるところとなり、酸化膜耐圧はデバイス信頼性を決定する重要な材料特性の1つであるため、酸化膜耐圧特性の優れたCZシリコン単結晶の製造技術開発が重要視されている。

【0003】このCZシリコン単結晶において、酸化膜耐圧を劣化させる主原因は、シリコン単結晶育成時に結晶中に導入される点欠陥によって形成され、結晶冷却中にも消滅しない結晶欠陥によることが判明している。結晶欠陥を評価する方法として、COP (Crystal Originated Particle) 評価が近年広く用いられている。これは、有機物とパーテクル除去用の洗浄液であるアンモニア水と過酸化水素水の混合液（アンモニア：過酸化水素：水＝1：1：5、容量比）で研磨後のシリコンウェハー表面を洗浄して、ウェハー表面に結晶欠陥に対応して形成されるピットを、パーテクルカウンターで検出するものである。本来のウェハー表面に付着しているパーテクルと区別するために、洗浄を繰り返して行ない、エッチングされた厚みとの関係から結晶欠陥の体積密度を計算することができる。COP個数と酸化膜耐圧にはよい相関があることが知られている。

【0004】COPを減少させたデバイス特性に優れたシリコン単結晶を製造するために、特開平8-2993号公報では、融点から1200℃までの高温域を通過する時間が200分以上でかつ、1200℃から1000℃までの低温域を通過する時間が150分以下となるように行なう方法が示されている。

【0005】凝固界面からの高温域を徐冷して、結晶品質を改善する従来の方法としては、特開平7-157391号公報では、1250℃以上の高温領域で温度勾配2.5℃/mm以下にすること、あるいは特開平8-12493号公報では融液から1300℃までの温度範囲における温度勾配G (℃/mm) を結晶成長速度Vに対して $V/G > 0.25 \text{ mm}^2/\text{℃} \cdot \text{分}$ で（これは例えば $V=1.0 \text{ mm/分}$ とすると、 $G < 4 \text{ ℃/mm}$ となる）、1150℃から1000℃までの温度範囲を冷却速度2.0℃/分以下で結晶成長を行なうこと、さらに特開平6-279188号公報では1420℃から1200℃の温度領域で1時間以上シリコン単結晶を保持す

る方法が示されている。

【0006】特定温度域を徐冷する方法としては、特公平7-29878号公報では、エッチピットの少ない電気特性に優れた単結晶ウェハーの製造方法として1200℃から800℃までの冷却速度を0.4℃/分以下にする方法が示されている。

【0007】COPを減少させたデバイス特性に優れたシリコン単結晶を製造するために、特開平8-157293号公報では、融点から1200℃までの高温域を通過する時間が200分未満であり、1200℃から1000℃までの低温域を通過する時間が130分以下となる方法、あるいは1200℃から1000℃までの低温域を通過する時間が130分以下となる方法が示されている。また特開平3-275598号公報では、凝固界面から900℃までの冷却速度を1.2℃/分以上としたアンモニア系洗浄でできる0.2μm以上のピットを発生させない方法が示されている。

【0008】結晶温度履歴制御ではなく、引上速度を低速化して酸化膜耐圧の優れたCZシリコン単結晶を製造する方法としては、特開平2-267195号公報にCZ法により直径100mm以上のシリコン単結晶を製造する方法において、成長速度を0.8mm/分以下とすることを特徴とする方法が開示されている。しかし、この方法では酸化膜耐圧特性は優れたものであったが、高集積度化デバイス特性のもう一つの重要な項目であるPN接合リーク電流特性が悪く実用的ではなかった。

【0009】単結晶引上げ装置として、特開平8-119786号公報に、単結晶部の下端を取り囲む第1の冷却部と、この下端部の上側の単結晶部の中間部を取り囲む加熱部と、この中間部を取り囲む第2の冷却部とを備えた装置が示されている。その目的は加熱用温度ヒーターで結晶熱履歴制御を行なった場合の、界面近傍の冷却による引上速度をコントロールすることである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記したような先行技術において、結晶引上中の結晶熱履歴制御として、例えば融点から1200℃までの高温域の徐冷後1200℃から1000℃域の急冷方法を始めとした凝固温度からの高温域を徐冷する方法では、凝固界面から導入される大量の点欠陥を十分に消滅させるに至らず、酸化膜耐圧を向上できるCOP個数削減に満足のできる効果が得られていなかった。また、例えば特定温度域である1200℃から800℃を徐冷する方法は、点欠陥そのものの絶対量は減少しておらず、特にデバイスパターン幅が狭くなる(0.35μm以下)のデザインルールにおいてはほとんど効果が得られなかった。あるいは、高温域から低温域への急冷却も酸化膜耐圧を改善するに至る効果は得られていなかった。さらに、結晶引上速度を著しく低下させて、酸化膜耐圧を向上させたものは、低速材特有の転位欠陥が多くPN接合リーク電流特性が悪く実用

化には至らなかった。

【0011】本発明は、上述の課題であるCOP欠陥の著しく少ない酸化膜耐圧特性に優れた、あるいは転位欠陥の著しく少ないPN接合リーク電流特性などのデバイス特性に優れたCZシリコン単結晶を製造する方法およびCZシリコン単結晶ならびにCZシリコン単結晶製造装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明においては、(1)CZ法によって製造された直径100mm以上のシリコン単結晶ウェハーを製造する過程において、結晶温度履歴制御機能を設置することにより結晶製造炉内で結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配2℃/mm以上とし、その後結晶温度が1200℃以上凝固温度以下での保持領域が200mm以上の条件で結晶引上成長を行なう。さらに結晶欠陥を低減しデバイス特性に優れたシリコン単結晶を製造するために、(2)前述のシリコン単結晶製造法(1)において、1200℃以上凝固温度以下での保持領域前の結晶温度を1150℃以下にしないことを付加し、引上成長を行なう。あるいは、(3)前述のシリコン単結晶製造法(1)において、別の結晶温度履歴制御機能を設置することにより、1200℃以上凝固温度以下での保持領域後の結晶温度を1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却することを付加し、引上成長する。さらに大幅に結晶欠陥を低減しデバイス特性に優れたシリコン単結晶を製造するために、

(4)前述のシリコン単結晶製造法(1)において、1200℃以上凝固温度以下での保持領域前の結晶温度を1150℃以下にしないことに加えて、1200℃以上凝固温度以下での保持領域後の結晶温度を1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却することを付加し、引上成長する。

【0013】また本発明は、(5)上記(1)～(4)の方法で製造されたCOP体積密度が $1E5$ 個/cm<sup>3</sup>以下であるシリコン単結晶であり優れた酸化膜耐圧特性を有する。あるいは、(6)上記(1)～(4)の方法で製造された転位欠陥体積密度が $1E2$ 個/cm<sup>3</sup>以下であるシリコン単結晶であり優れたPN接合リーク電流特性を有する。

【0014】なお、上記転位欠陥体積密度はインゴットから切り出したウェハーをK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と沸酸と水との混合液であるSecco液(F. Secco D. Aragona, J. Electrochem. Soc. 119, p948, 1972)を用いて30分間エッチングを行なった後のエッチピットから転位欠陥密度を算出した。

【0015】また本発明は、(7)融液面近傍にシリコン単結晶を取り囲むように配置した冷却部と、この冷却部の融液面側および外周側面側に設けた断熱部と、前記



冷却部の上方にシリコン単結晶を取り囲むように配置された結晶成長方向に200mm以上の加熱部とを有することを特徴とするシリコン単結晶の製造装置である。

【0016】加えて(7)のシリコン単結晶の製造装置において融液近傍に配置された冷却部の安全性をより高めるために、(8)融液面より100mm以上上部にシリコン単結晶を取り囲むように配置した冷却部と、この冷却部から融液面に向かってシリコン単結晶を取り囲むように熱伝導の良い材料を配置して所定の冷却速度を得るように鑑みられた冷却装置と、シリコン単結晶を取り囲むように200mm以上の長さを有する加熱部とを有することを特徴とするシリコン単結晶の製造装置である。さらに結晶欠陥を低減しデバイス特性に優れたシリコン単結晶を製造するために、(9)前述のシリコン単結晶製造装置(7)または(8)において、前記加熱部の上方にシリコン単結晶を取り囲むように配置されたさらなる冷却部を配置したことを特徴とするシリコン単結晶の製造装置である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者らは、シリコン単結晶育成中の結晶温度履歴と酸化膜耐圧、PN接合リーク電流の原因となる結晶欠陥COPあるいは転位との関係を詳細に調査した結果、冷却条件とデバイス特性を決定する微細結晶欠陥との間につきの関係があることを発見した。すなわち、CZ法におけるシリコン単結晶の育成過程において、まず結晶凝固界面からは大量の点欠陥が導入される。つぎにこの過飽和度の高くなる1150℃から900℃の温度域において凝集成長する。ここでの凝集後の結晶欠陥は、点欠陥が原子空孔である場合にはCOP欠陥となり酸化膜耐圧特性を低下させる、一方低速引上に見られる点欠陥種が格子間原子である場合には転位欠陥となりPN接合リーク電流を増大させる。

【0018】本発明(1)では、結晶温度履歴制御機能を設置することにより、多量に導入された過飽和点欠陥総量を点欠陥凝集開始温度までに最小化させるもので、結晶製造炉内で結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配2℃/mm以上とすることで導入直後の点欠陥を凝固界面の側へ拡散消滅させ、その後結晶温度が1200℃以上凝固温度以下での保持領域が200mm以上の条件で結晶引上成長を行なうことにより残留した点欠陥を結晶周辺の側へ拡散消滅させる。この場合、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配2℃/mm以上確保できない場合には凝固界面への拡散は点欠陥の拡散速度が高くなり効果が十分でなく、結晶引上と共に点欠陥は低温側へ持ち越されてしまい、結晶温度が1300℃を下回ると結晶凝固界面への拡散消滅効果は減少する。冷却勾配は高いほど効果的であるが、極度に高くなると結晶半径方向に大きく温度分布がつき、熱応力により結晶が破壊する可能性があるので注意を要する。また結晶凝固界面に拡散消滅できなかった点

欠陥を、直ちに1200℃以上凝固温度以下での保持領域が200mm以上の条件で点欠陥を結晶周辺側へ拡散消滅させる場合、当該温度域での長さが200mm未満であれば結晶内部に依然として点欠陥は相当量残留しデバイス特性の改善は認められない。保持領域の長さは長いほど効果的であるが、長すぎる場合には結晶製造装置高さが高くなり、製造装置設備費用が高額になる。

【0019】本発明(2)では、(1)の点欠陥総量減少作用を確実にして、点欠陥総量減少の途中段階で点欠陥に凝集を開始させないために、1200℃以上凝固温度以下での保持領域前の結晶温度を1150℃以下にしないように引上成長を行なう。結晶温度が1150℃以下になった場合には直ちに点欠陥は凝集を開始するため、点欠陥の結晶周辺側への拡散による消滅効果がなくなる。

【0020】本発明(3)では、(1)の作用に加えて、別の結晶温度履歴制御機能を設置することにより、1200℃以上凝固温度以下での保持領域後の結晶温度を1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却することで、点欠陥の凝集成長を防止する。冷却勾配が冷却勾配1℃/mm未満の場合には点欠陥は成長しない有害な欠陥となる欠陥寸法に到達するため優れたデバイス特性は得られない。

【0021】本発明(4)では、前(1)の作用に加えて、1200℃以上凝固温度以下での保持領域前の結晶温度を1150℃以下にしないことで点欠陥凝集前総量減少効果を確実なものとし、1200℃以上凝固温度以下での保持領域後の結晶温度1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却することで、点欠陥の凝集成長を防止するものである。

【0022】上記発明方法(1)から(4)によって、(5)COP体積密度が $1E5$ 個/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする酸化膜耐圧を主とするデバイス特性が著しく向上したシリコン単結晶、あるいは、(6)転位欠陥体積密度が $1E2$ 個/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするPN接合リーク電流特性が著しく向上したシリコン単結晶が製造できる。これは(1)から(4)において凝集前の点欠陥総量が十分に減少しかつ凝集時の成長が抑制された効果によって、点欠陥の種類が空孔である場合(引上温度が速い場合)はCOP体積密度の著しく減少したシリコン単結晶が製造でき、点欠陥の種類が格子間原子である場合(引上速度が遅い場合)には転位欠陥体積密度の著しく減少したシリコン単結晶が製造できる。COPは空孔が凝集成長してできるものであり、転位欠陥は格子間原子が凝集成長して形成されるものである。

【0023】本発明の上記発明方法(1)から(4)において用いられるシリコン単結晶製造装置としては、上記したような所定の結晶温度履歴制御を行うことができる限りにおいては特に制限されるものではなく、通常C

Z法によるシリコン単結晶製造に用いられるものに必要に応じて若干の改良を加えることで使用することが可能であり、以下の実施例では図3および図4に示す製造装置を用いた。

【0024】しかしながら、好ましくは、上記発明方法(1)および(2)を実施するための単結晶製造装置としては、(7)融液面近傍にシリコン単結晶を取り囲むように配置した冷却部と、この冷却部の融液面側および外周側面に設けた断熱部と、前記冷却部の上方にシリコン単結晶を取り囲むように配置された結晶成長方向に200mm以上の加熱部とを有するものとするのが望ましい。図5は、この本発明に係る単結晶製造装置

(7)の構成例を模式的に示す図面である。

【0025】また、上記発明方法(3)および(4)を実施するための好ましいシリコン単結晶製造装置としては、(9)前述のシリコン単結晶製造装置(7)において、前記加熱部の上方にシリコン単結晶を取り囲むように配置されたさらなる冷却部を配置してなるものである。図6は、この本発明に係る単結晶製造装置(7)の構成例を模式的に示す図面である。

【0026】(7)のシリコン単結晶の製造装置には十分な安全対策が実施されているが、万が一融液を収納している坩堝が暴走して融液近傍の冷却部が融液に侵襲した場合、水蒸気爆発を起こし大事故につながる可能性がある。そうした危険を避けるために(8)融液面より100mm以上上部にシリコン単結晶を取り囲むように配置した冷却部と、この冷却部から融液面に向かってシリコン単結晶を取り囲むように熱伝導性の良い材料を配置して所定の冷却速度が得られるように考案された冷却装置と、上述の冷却装置にシリコン単結晶を取り囲むように200mm以上の長さを有する加熱部とその上部に冷却部を配置したシリコン単結晶製造装置を図7に示す。

【0027】図3～7に示されるCZ法シリコン単結晶装置はいずれも、シリコン融液Mを収容する石英坩堝6aおよびこれを保護する黒鉛坩堝6bから構成された坩堝6と、育成されたシリコン単結晶インゴットSとを収容する結晶引上炉1を有する。坩堝6の側面部には、坩堝6の外周を全周にわたり一定間隔離間して取り囲むように配置された加熱ヒーター(サイドヒーター)4があり、さらにこの加熱ヒーター4の外周側にはこの加熱ヒーター4からの熱が結晶引上炉外部に逃げるのを防止するための断熱材3が同様に坩堝6および加熱ヒーター4を取り囲むように設置されている。またこの坩堝6は、図示されていない駆動装置と回転治具5によって接続され、この駆動装置によって所定の速度で回転されると共に、坩堝6内のシリコン融液Mの減少に伴ないシリコン融液表面が相対的に低下するのを補償するために昇降されるようになっている。引上炉1内には、炉外部上方より垂下された引上ワイヤ7が配置され、このワイヤの下端には種結晶8を保持するチャック9が設けられて

いる。この引上ワイヤ7の上端側は炉外部上方に配置されたワイヤ巻き上げ機2に巻き取られ、種結晶8下部に成長するシリコン単結晶Sが引上げられるようになっており、引上装置を構成している。そして、引上炉1内には、引上炉に形成されたガス導入口10からArガスが導入され、引上炉内を流通してガス流出口11から排出される。このようにArガスを流通させるのは、シリコンの溶解にともなって引上炉1内に発生するSiOをシリコン結晶表面に付着させないようにするためである。

【0028】図3に示されるCZ法シリコン単結晶装置においては、上記したような基本構成に加えて、さらに結晶熱履歴制御装置20を有している。結晶熱履歴制御装置20としては、育成されるシリコン単結晶Sの成長軸に沿ってこのシリコン単結晶Sを取り囲むように配置された水冷配管あるいはガス冷却配管と誘導加熱あるいは黒鉛加熱ヒーターの組み合わせなどが有効である。その場合融液界面温度を水冷配管により低下させない方が必要である。このような結晶熱履歴制御装置20を有することで、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配2℃/mm以上とし、かつその後結晶温度が1200℃以上凝固温度以下での保持領域が200mm以上の条件で結晶引上成長を容易に実施可能とし、さらに1200℃以上凝固温度以下での保持領域前の結晶温度を1150℃以下にしないように制御可能とできる。

【0029】図4に示されるCZ法シリコン単結晶装置においては、上記したような基本構成に加えて、図3に示したと同様の結晶熱履歴制御装置20、および、この結晶熱履歴制御装置20の上方に設置された冷却制御装置30を有している。この冷却制御装置30としては育成されるシリコン単結晶Sの成長軸に沿ってシリコン単結晶Sを取り囲むように配置された水冷配管、ガス冷却配管、冷却板などで構成されることが適当である。上記したような結晶熱履歴制御装置20に加えて、冷却制御装置30を有することで、1200℃以上凝固温度以下での保持領域後の結晶温度を1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却することを容易となすものである。

【0030】ここで、図3および図4に示されるような装置構成において、結晶熱履歴制御装置20として組み込まれる水冷配管等の冷却装置が引上炉1内においてむき出しの状態であると、融液界面が冷却されてしまい界面が凝固する危険性があるかまたは凝固しないだけの加熱入熱量の上昇が必要であり、また坩堝6側面部に配されたサイドヒーター4の熱も奪うためこのヒーター加熱入熱量の上昇も必要となり、消費電力の増大を招く虞れが高い。一方、冷却装置によるシリコン単結晶Sに対する冷却効果という観点からしても、冷却装置による放熱能力がシリコン単結晶S以外の部位にも向けられることとなるため、シリコン単結晶Sに対する冷却効果は低下してしまうという問題がある。



【0031】本発明に係る上記(7)および(9)の構成を有するシリコン単結晶製造装置は、このような問題の改善を図ったものであり、融液面近傍に配置される冷却部の融液面側および外周側面側(サイドヒーター)側に断熱部を設け、融液面側およびサイドヒーター側へ向かう冷却部の放熱作用を極力低減し、消費電力の増大を防止すると共に、シリコン単結晶Sに対する冷却効果を向上させるものである。

【0032】すなわち、図5に示されるCZ法シリコン単結晶装置においては、上記したような基本構成に加えて、融液M表面近傍にシリコン単結晶Sを取り囲むように配置した冷却部40と、前記冷却部40の上方にシリコン単結晶を取り囲むように配置された加熱部50とを有し、上記したような結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配2℃/mm以上とし、かつその後結晶温度が1200℃以上凝固温度以下での保持領域が200mm以上の条件での結晶引上げを可能となしているが、この冷却部40の融液面側には断熱部41が、また外周側面側には断熱部42が、それぞれ冷却部40の下面および外周面を所定間隔離間した位置で囲繞するように配置されており、これら断熱部41、42の存在によって冷却部40の放熱作用が融液M界面およびサイドヒーター4へと向かわないものとされている。断熱部41、42の構成としては特に限定されるものではないが、熱伝導度が10W/m・K以下、より好ましくは2W/m・K以下程度とするのが望ましく、また冷却部40の下面と融液M界面との距離、若しくは冷却部40とサイドヒーター4との距離等によっても左右されるが、上記のごとき所望の熱伝導度とした場合において、融液面側に配される断熱部41の厚さは10～120mm程度、またサイドヒーター4側に配される断熱部42の厚さは10～150mm程度とすることが望ましい。さらに、図5に示される単結晶製造装置においては配設されていないが、冷却部40とその上方の加熱部50との間にも同様の断熱部を形成することが望ましい。

【0033】また図5に示される単結晶製造装置における加熱部50は、結晶成長方向に200mm以上、より好ましくは400～1200mm程度の長さを有するものである。この加熱部50は、例えば、誘導加熱あるいは黒鉛加熱ヒーターなどで構成され得るが、この加熱部50の外周面側は適当な断熱材によって断熱されていることが、前記冷却部40に対して断熱部41、42を配置したのと同様の理由、すなわち当該加熱部50による加熱作用をシリコン単結晶Sのみに向かわせ、引上炉1内の他の部位へ向かわないようにする上で望ましい。なお、前記冷却部40は、例えば水冷配管、ガス冷却配管、冷却板などで構成される得る。

【0034】また、図6に示されるCZ法シリコン単結晶装置は、図5に示されるシリコン単結晶製造装置の構成に加えて、さらに加熱部50の上方にシリコン単結晶

を取り囲むように配置された第二の冷却部60を有するものであって、1200℃以上凝固温度以下での保持領域後の結晶温度を1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配1℃/mm以上で冷却する操作を容易となすものである。なお、この冷却部60以外の構成は、前記図5に示される装置におけるものと共通するものであって、これらの共通する構成によってもたらされる作用としても上記に説明したものと同様のものであるため、説明を省略する。

【0035】さらに図7は、より安全性を高めるために融液近傍の冷却部40を融液から100mm以上離して設置し、その結果生じる結晶冷却速度の低下を補償するために熱伝導率の良く、且つ熱吸収性の高い材料43、例えばカーボンで融液近傍までシリコン単結晶を取り囲むように配置するように工夫した冷却装置を提案する。

【0036】安全面から言えば、融液近傍の冷却部40を融液から離せば離すほど安全であるが所定の冷却速度を確保するために融液近傍の冷却部40を融液から100mm以上600mm以下で、望ましくは100mmから300mmの位置に冷却部を配置する。なお、上述の熱伝導体43は冷却速度を一層高めるためには融液面から上部に向かって拡がっている構造がのぞましい。

【0037】熱伝導体43は冷却効果を一層高めるためにはサイドヒーター4との間に断熱材44を加熱部50との間に断熱材45を配置することが好ましいが、絶対条件ではない。

【0038】なお冷却部40とそれに付随する断熱材41、42、44、45以外は前記図5、図6に示される装置と共通するものであって、説明を省略する。

【0039】なお、本発明に係るCZシリコン単結晶製造装置について実施態様に基づき説明したが、本発明のCZシリコン単結晶製造装置は、これら例示した実施態様の構成に何ら限定されるものではなく、前記した冷却部40、加熱部50、断熱部41、42、および冷却部60などといった本発明での改良部分以外の、単結晶製造装置の基本構成としてはCZシリコン単結晶製造装置において従来知られる種々の技術に基づき、多くの変態様を取ることができる。一例を挙げると、例えば、坩堝、引上げ機構等の各種態様、シリコン融液原料の連続供給、回転磁場の印加、V型ボード等の断熱ボードの配置、系内に導入されるArガス等の不活性ガスの導入ないし整流方法などである。

【0040】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例の記載によって制限されるものではない。

【0041】実施例1

図3のシリコン単結晶引上炉1内で、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までの冷却勾配2℃/mm以上とし、その後結晶温度が1200℃以上保持領域が200

mm以上の条件で結晶引上成長を行なえるように結晶熱履歴制御装置20を設置した。

【0042】この装置を使用して、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。単結晶育成速度は1.0mm/分で、結晶熱履歴制御曲線が図1中の曲線Aで示される結晶引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配3.1℃/mmとし、その後結晶温度が1200℃以上保持領域が570mmの条件でシリコン単結晶の引上成長を行なった。1200℃以上保持領域前の結晶最低温度は1050℃まで低下している。

【0043】この条件で育成されたシリコン単結晶の特性は以下のものである。伝導型：p型（ボロンドープ）、結晶径：8インチ用（200mm）、抵抗率10Ω・cm、酸素濃度：7.5～8.5E17atoms/cc（日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出）、炭素濃度：<1.0E16atoms/cc（日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出）。

【0044】このインゴットから切り出したウェハの繰り返し洗浄によるCOP体積密度を測定し表1に示した。結晶欠陥であるCOP体積密度は平均6.3E4個/cm<sup>3</sup>であり、当該ウェハから作製したMOSダイオードは良好な酸化膜耐圧特性を示した。

【0045】ここでの酸化膜耐圧は鏡面加工を施したシリコンウェハ試料上にMOSダイオードを形成し、1000℃乾燥雰囲気中で形成された25.0mmの二酸化珪素膜であるゲート酸化膜（絶縁酸化膜）の電気特性を測定した。特に、その平均電界が8.0MV/cm以上である場合には、真性絶縁破壊領域と呼ばれ（Cモード領域とも呼ばれる）酸化膜耐圧劣化を誘起する結晶欠陥が存在しない領域である。したがって、耐圧特性評価において平均電界が8.0MV/cm以上で破壊する（Cモード領域にある）MOSダイオードの個数の総数に対する割合が多いシリコンウェハが耐圧特性の優れた結晶であるといえる。

#### 【0046】実施例2

図3の装置を用いて、冷却制御系を複雑化することにより、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。単結晶育成速度は1.0mm/分で、結晶熱履歴制御曲線が図1中の曲線Bで示される結晶引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配3.1℃/mmとし、その後結晶温度が1200℃以上保持領域が650mmの条件であり、さらに1200℃以上保持領域前の結晶最低温度が1150℃の条件でシリコン単結晶を育成した。

【0047】この条件で育成されたシリコン単結晶の特性は以下のものである。伝導型：p型（ボロンドープ）、結晶径：8インチ用（200mm）、抵抗率10Ω・cm、酸素濃度：8.0～9.0E17atoms

/cc（日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出）、炭素濃度：<1.0E16atoms/cc（日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出）。

【0048】このインゴットから切り出したウェハの繰り返し洗浄によるCOP体積密度を測定し表1に示した。結晶欠陥であるCOP体積密度は平均4.2E4個/cm<sup>3</sup>であり、当該ウェハから作製したMOSダイオードは良好な酸化膜耐圧特性を示した。

#### 【0049】実施例3

図3の装置の上方に新たに冷却制御装置を設置した、すなわち、図4に示す構成の装置により、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。単結晶育成速度は1.1mm/分で、結晶熱履歴制御曲線が図1中の曲線Cで示される結晶引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配3.1℃/mmとし、その後結晶温度が1200℃以上保持領域が570mmの条件であり（結晶最低温度は曲線Aと同じ1050℃）、さらに1200℃以上保持領域前の結晶最低温度1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配2.6℃/mmで冷却する条件でシリコン単結晶の引上成長を行なった。

【0050】この条件で育成されたシリコン単結晶の特性は以下のものである。伝導型：p型（ボロンドープ）、結晶径：8インチ用（200mm）、抵抗率10Ω・cm、酸素濃度：9.0～10.0E17atoms/cc（日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出）、炭素濃度：<1.0E16atoms/cc（日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出）。

【0051】このインゴットから切り出したウェハの繰り返し洗浄によるCOP体積密度を測定し表1に示した。結晶欠陥であるCOP体積密度は平均4.8E4個/cm<sup>3</sup>であり、当該ウェハから作製したMOSダイオードは良好な酸化膜耐圧特性を示した。

#### 【0052】実施例4

図4の装置により、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。単結晶育成速度は1.2mm/分で、結晶熱履歴制御曲線が図1中の曲線Dで示される結晶引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度1300℃までを冷却勾配3.1℃/mmとし、その後結晶温度が1200℃以上保持領域が720mmの条件であり、さらに結晶最低温度を1200℃とし、1200℃以上保持領域後の結晶温度1150℃から900℃までの温度域を冷却勾配2.6℃/mmで冷却する条件でシリコン単結晶の引上成長を行なった。

【0053】この条件で育成されたシリコン単結晶の特性は以下のものである。伝導型：p型（ボロンドープ）、結晶径：8インチ用（200mm）、抵抗率10Ω・cm、酸素濃度：8.5～9.0E17atoms



cc (日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出)、炭素濃度:  $< 1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出)。

【0054】このインゴットから切り出したウェハの繰り返し洗浄によるCOP体積密度を測定し表1に示した。結晶欠陥であるCOP体積密度は平均  $3.0 \times 10^4 \text{ 個/cm}^3$  であり、当該ウェハから作製したMOSダイオードは良好な酸化膜耐圧特性を示した。

#### 【0055】実施例5

図4の装置により、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。結晶引上速度は  $0.4 \text{ mm/分}$  で、結晶熱履歴制御曲線が図1 (あるいは図2) 中の曲線Dで示される結晶引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度  $1300^\circ\text{C}$  までを冷却勾配  $3.1^\circ\text{C/mm}$  とし、その後結晶温度が  $1200^\circ\text{C}$  以上保持領域が  $720 \text{ mm}$  の条件であり、さらに結晶最低温度を  $1200^\circ\text{C}$  とし、 $1200^\circ\text{C}$  以上保持領域後の結晶温度  $1150^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  までの温度域を冷却勾配  $2.6^\circ\text{C/mm}$  で冷却する条件でシリコン単結晶の引上成長を行なった。

【0056】この条件で育成されたシリコン単結晶の特性は以下のものである。伝導型: p型 (ボロンドープ)、結晶径: 8インチ用 ( $200 \text{ mm}$ )、抵抗率  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、酸素濃度:  $9.5 \sim 10.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出)、炭素濃度:  $< 1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出)。

【0057】この引上速度が低速度であるインゴット引上条件は、結晶欠陥種が格子間原子であり、従来はPN接合リークがデバイス特性上の問題となっていたが、このインゴットから切り出したウェハは、X線トポグラフによる転位の個数は従来の  $3000 \text{ 個/cm}^3$  のレベルから、 $20 \text{ 個/cm}^3$  に改善され、当該ウェハから作製したMOSダイオードは良好なPN接合リーク特性を示した。

#### 【0058】比較例1

図3の装置を用い、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。単結晶育成速度は  $1.0 \text{ mm/分}$  で、結晶熱履歴制御曲線が図2中の曲線Eで示される結晶引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度  $1300^\circ\text{C}$  までを冷却勾配  $0.55^\circ\text{C/mm}$  あるが、結晶凝固温度からの結晶温度が  $1200^\circ\text{C}$  までの温度領域が  $260 \text{ mm}$  の条件で引上成長を行なった。

【0059】この条件で育成されたシリコン単結晶の特性は以下のものである。伝導型: p型 (ボロンドープ)、結晶径: 8インチ用 ( $200 \text{ mm}$ )、抵抗率  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、酸素濃度:  $9.0 \sim 10.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出)、炭素濃度:  $< 1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出)。

s/cc (日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出)。

【0060】このインゴットから切り出したウェハの繰り返し洗浄によるCOP体積密度を測定し表1に示した。結晶欠陥であるCOP体積密度は平均  $7.5 \times 10^4 \text{ 個/cm}^3$  であり、当該ウェハから作製したMOSダイオードは酸化膜耐圧特性において低いCモード合格率を示した。

#### 【0061】比較例2

図3の装置を使用して、従来型の急冷結晶熱履歴制御パターンで、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。単結晶育成速度は  $1.2 \text{ mm/分}$  で、結晶熱履歴制御曲線が図2中の曲線Fで示される引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度  $1300^\circ\text{C}$  までを冷却勾配  $2^\circ\text{C/mm}$  で、結晶凝固温度からの結晶温度が  $1200^\circ\text{C}$  までの温度領域が  $100 \text{ mm}$  の条件で結晶引上成長を行なった。

【0062】この条件で育成されたシリコン単結晶の特性は以下のものである。伝導型: p型 (ボロンドープ)、結晶径: 8インチ用 ( $200 \text{ mm}$ )、抵抗率  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、酸素濃度:  $7.5 \sim 8.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出)、炭素濃度:  $< 1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出)。

【0063】このインゴットから切り出したウェハの繰り返し洗浄によるCOP体積密度を測定し表1に示した。結晶欠陥であるCOP体積密度は平均  $2.1 \times 10^4 \text{ 個/cm}^3$  であり、当該ウェハから作製したMOSダイオードは酸化膜耐圧特性において低いCモード合格率を示した。

#### 【0064】比較例3

図3の装置を使用して、従来型の急冷後徐冷の結晶熱履歴制御パターンで、以下の条件でシリコン単結晶を育成した。単結晶育成速度は  $1.0 \text{ mm/分}$  で、結晶熱履歴制御曲線が図2中の曲線Gで示される引上条件、すなわち、結晶凝固温度から結晶温度  $1350^\circ\text{C}$  までを冷却勾配  $1.5^\circ\text{C/mm}$  で、結晶凝固温度からの結晶温度が  $1200^\circ\text{C}$  までの温度領域が  $260 \text{ mm}$  の条件で結晶引上成長を行なった。

【0065】この条件で育成されたシリコン単結晶のスペックは以下のものである。伝導型: p型 (ボロンドープ)、結晶径: 8インチ用 ( $200 \text{ mm}$ )、抵抗率  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、酸素濃度:  $9.5 \sim 10.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸化濃度換算係数を用いて算出)、炭素濃度:  $< 1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$  (日本電子工業振興協会による酸素濃度換算係数を用いて算出)。

【0066】このインゴットから切り出したウェハの繰り返し洗浄によるCOP体積密度を測定し表1に示した。

た。結晶欠陥であるCOP体積密度は平均 $5.5 \times 10^4$ 個/cm<sup>3</sup>であり、当該ウェハーから作製したMOSダイオードは酸化膜耐圧特性において低いCモード合格率を示

した。

【0067】

【表1】

	結晶冷却曲線	ウェハー品質 (COP体積密度)	酸化膜耐圧特性 8.0MV/cm以上 耐圧合格率
実施例1 (本発明)	図1 曲線A	$6.3 \times 10^4$ 個/cm <sup>3</sup>	69%
実施例2 (本発明)	図1 曲線B	$4.2 \times 10^4$ 個/cm <sup>3</sup>	76%
実施例3 (本発明)	図1 曲線C	$4.8 \times 10^4$ 個/cm <sup>3</sup>	75%
実施例4 (本発明)	図1、図2 曲線D	$3.0 \times 10^4$ 個/cm <sup>3</sup>	85%
比較例1 (従来徐冷品)	図2 曲線E	$75 \times 10^4$ 個/cm <sup>3</sup>	20%
比較例2 (従来急冷品)	図2 曲線F	$210 \times 10^4$ 個/cm <sup>3</sup>	13%
比較例3 (従来急冷徐冷品)	図2 曲線G	$55 \times 10^4$ 個/cm <sup>3</sup>	27%

【0068】

【発明の効果】本発明のシリコン単結晶あるいは本発明の製造方法によるシリコン単結晶は、COPおよび転位欠陥に代表される結晶欠陥の極めて少ない、優れた酸化膜耐圧、PN接合リーク等のデバイス特性を有するため、高集積度の高い信頼性を要求されるMOSデバイス用ウェハーに最も適するものである。

【0069】本発明のシリコン単結晶および製造方法は、要求されるデバイス特性とシリコン単結晶の製造コストから以下のように使い分けられるものを提供するものである。すなわち、本発明法(1)は結晶熱履歴制御装置の制御系が最も簡便で製造コストが安価である。つぎに、本発明法(2)は制御系が複雑になること、本発明法(3)は結晶冷却装置が必要なことから製造コストは高くなるが、結晶欠陥低減効果がさらに得られるために、より優れたデバイス特性の要求されるウェハーに適する。本発明法(4)は、製造コストは最も高くなるが、最も結晶欠陥低減効果の著しい方法でありCZ法における最良のウェハーを提供するものである。本発明によるシリコンの単結晶および製造方法は、直ちに既存単結晶製造装置で実現可能なものであり産業界での利用価値は高い。

【0070】さらに本発明のシリコン単結晶製造装置

は、上記したような本発明の製造方法を実施するに際してのシリコン融液界面の凝固の虞れを排除すると共に、消費電力の削減を図り、併せてシリコン単結晶の育成時における所望の温度制御を効率的になし得るものであって、上記したような優れた特性を有するシリコン単結晶を製造するにおいてその製造上の有利性をさらに付加するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例群のシリコン単結晶引上中の結晶熱履歴曲線を示すグラフである。

【図2】 本発明の実施例と比較例群のシリコン単結晶引上中の結晶熱履歴曲線を示すグラフである。

【図3】 本発明の実施例において用いられた結晶熱履歴制御装置を有するCZ法シリコン単結晶製造装置の構成を模式的に示す図である。

【図4】 図3の装置に結晶冷却装置を付加した本発明の実施例において用いられたCZシリコン単結晶製造装置の構成を模式的に示す図である。

【図5】 結晶熱履歴制御のための冷却部に対して融液界面側およびサイドヒーター側に断熱部を設けてなる本発明に係るCZシリコン単結晶製造装置の構成を模式的に示す図である。

【図6】 図5の装置に結晶冷却装置を付加した本発明

に係るCZシリコン単結晶製造装置の構成を模式的に示す図である。

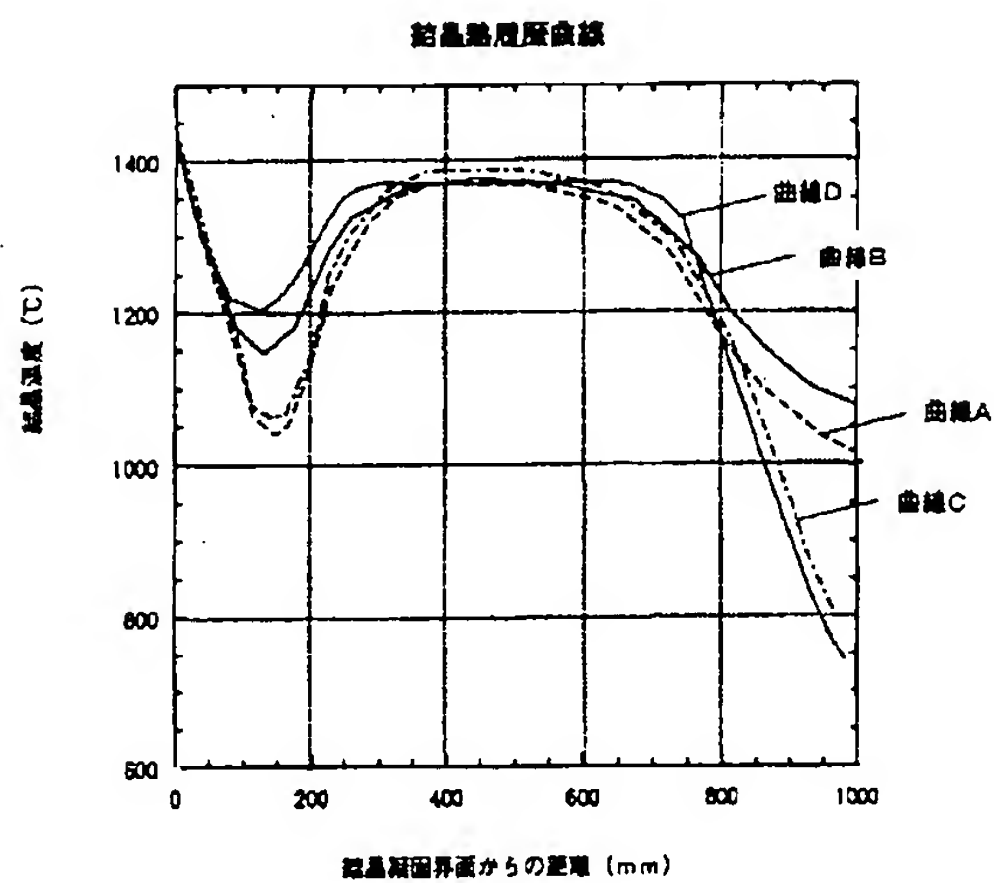
【図7】 図5、図6の装置の融液近傍のシリコン単結晶冷却装置を上部に配置し、熱伝導率のよい材料をこの冷却装置より融液近傍まで延長して配置した本発明に係るCZシリコン単結晶製造装置の構成を模式的に示す図である。

【符号の説明】

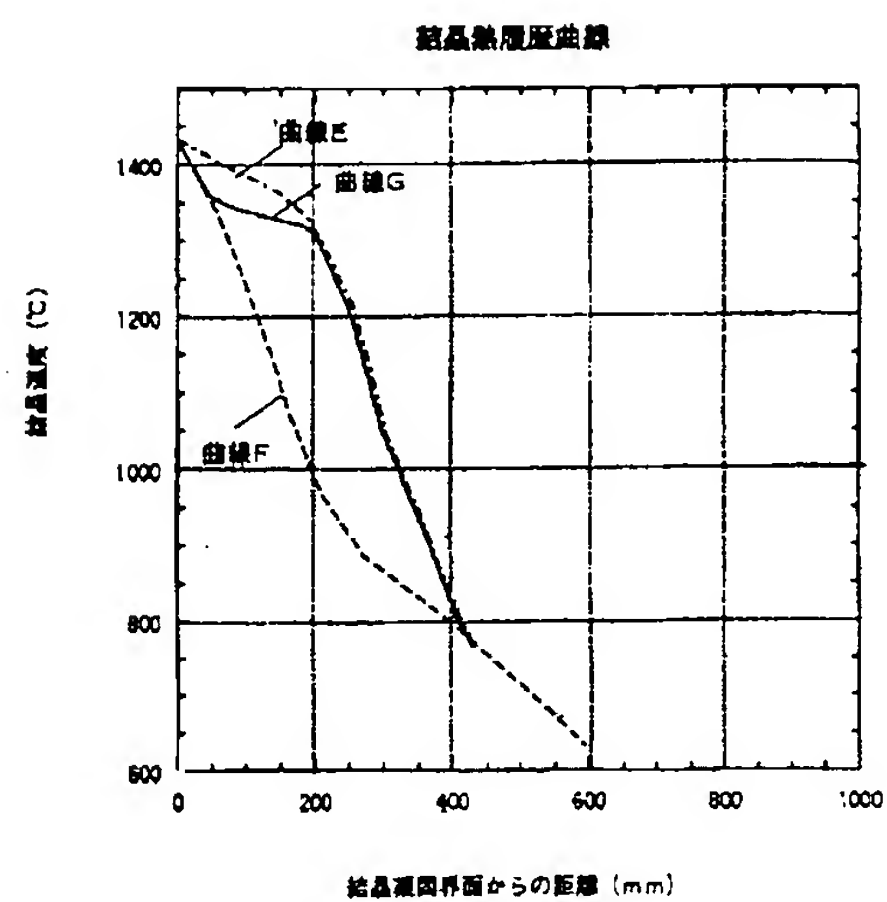
1…CZ法シリコン単結晶引上炉、  
2…ワイヤ巻き上げ機、  
3…断熱材、  
4…加熱ヒータ、  
5…回転治具、  
6…坩堝、  
6a…石英坩堝、  
6b…黒鉛坩堝、

7…ワイヤ、  
8…種結晶、  
9…チャック、  
10…ガス導入口、  
11…ガス排出口、  
20…結晶熱履歴制御装置、  
30…冷却制御装置、  
40…冷却部、  
41…断熱部、  
42…断熱部、  
43…熱伝導体、  
44…断熱部、  
45…断熱部、  
50…加熱部、  
60…冷却部。

【図1】

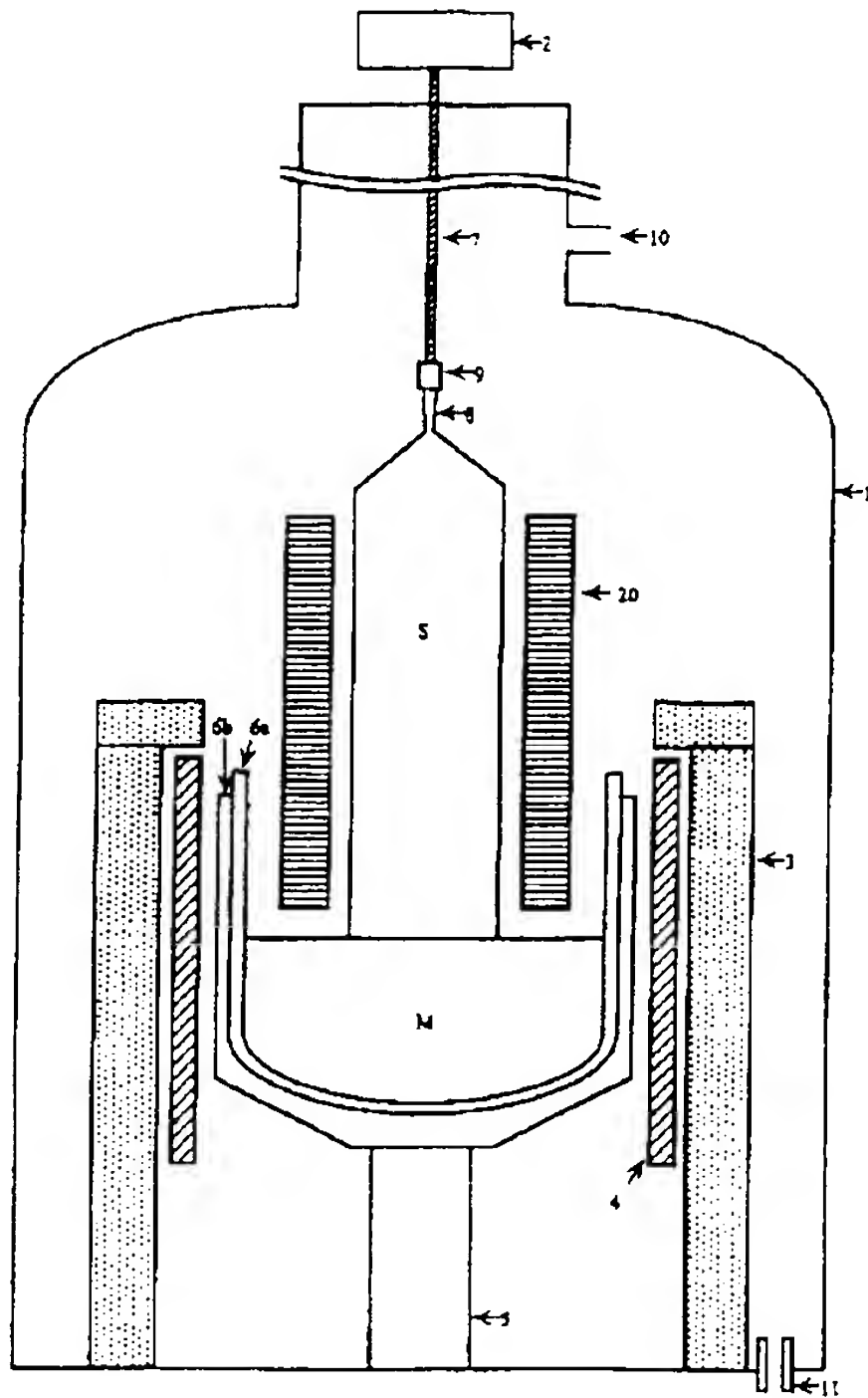


【図2】

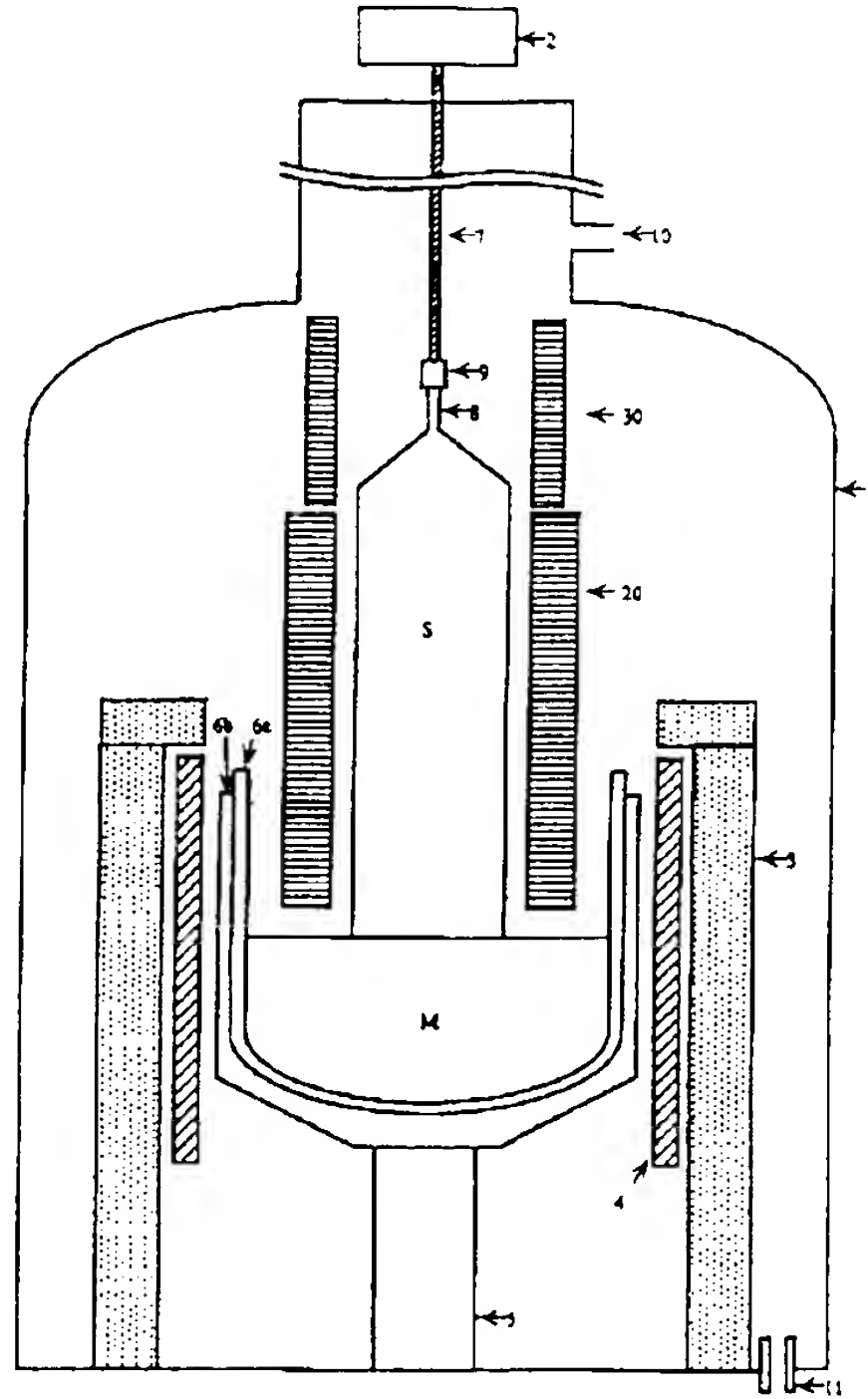




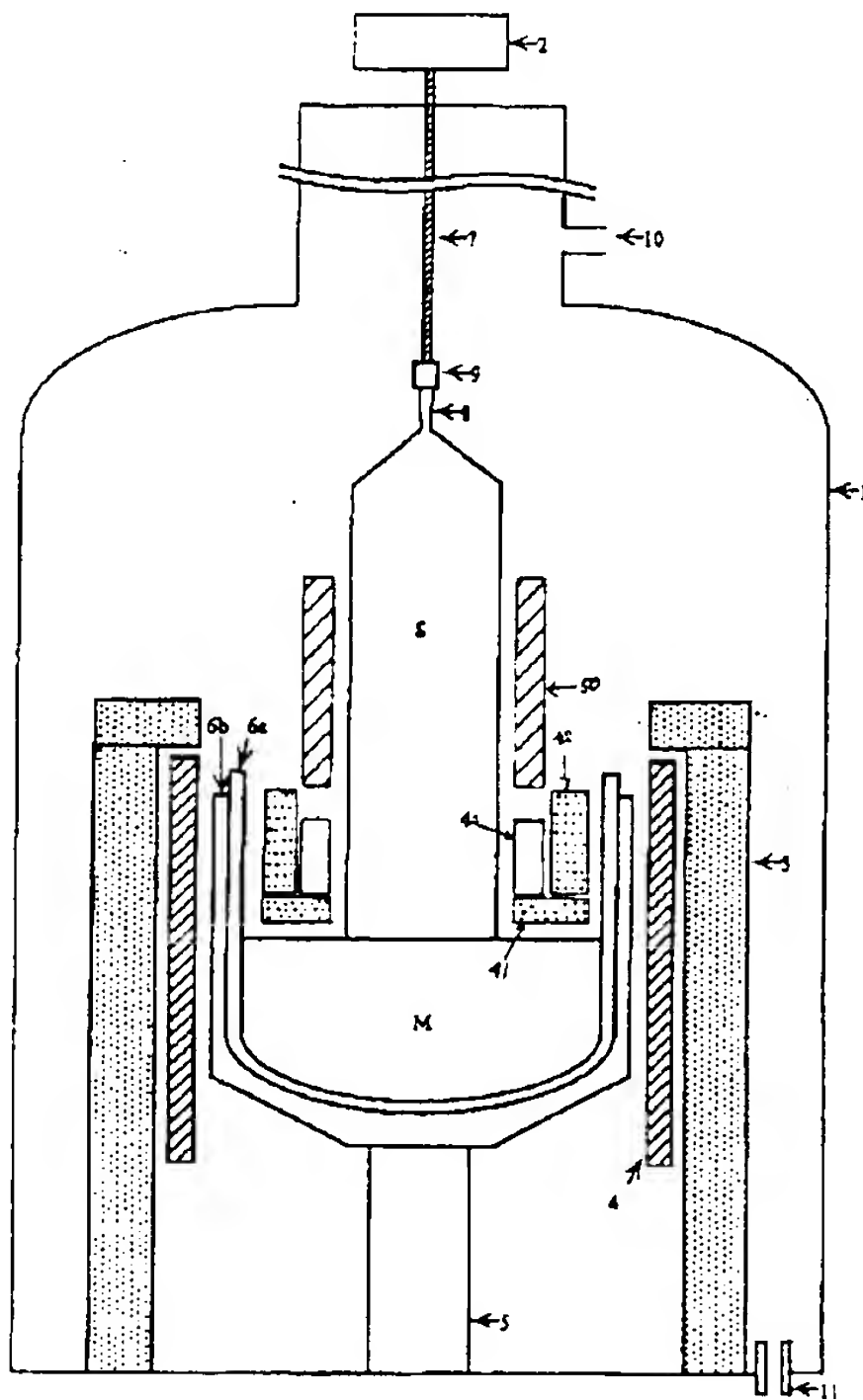
【図3】



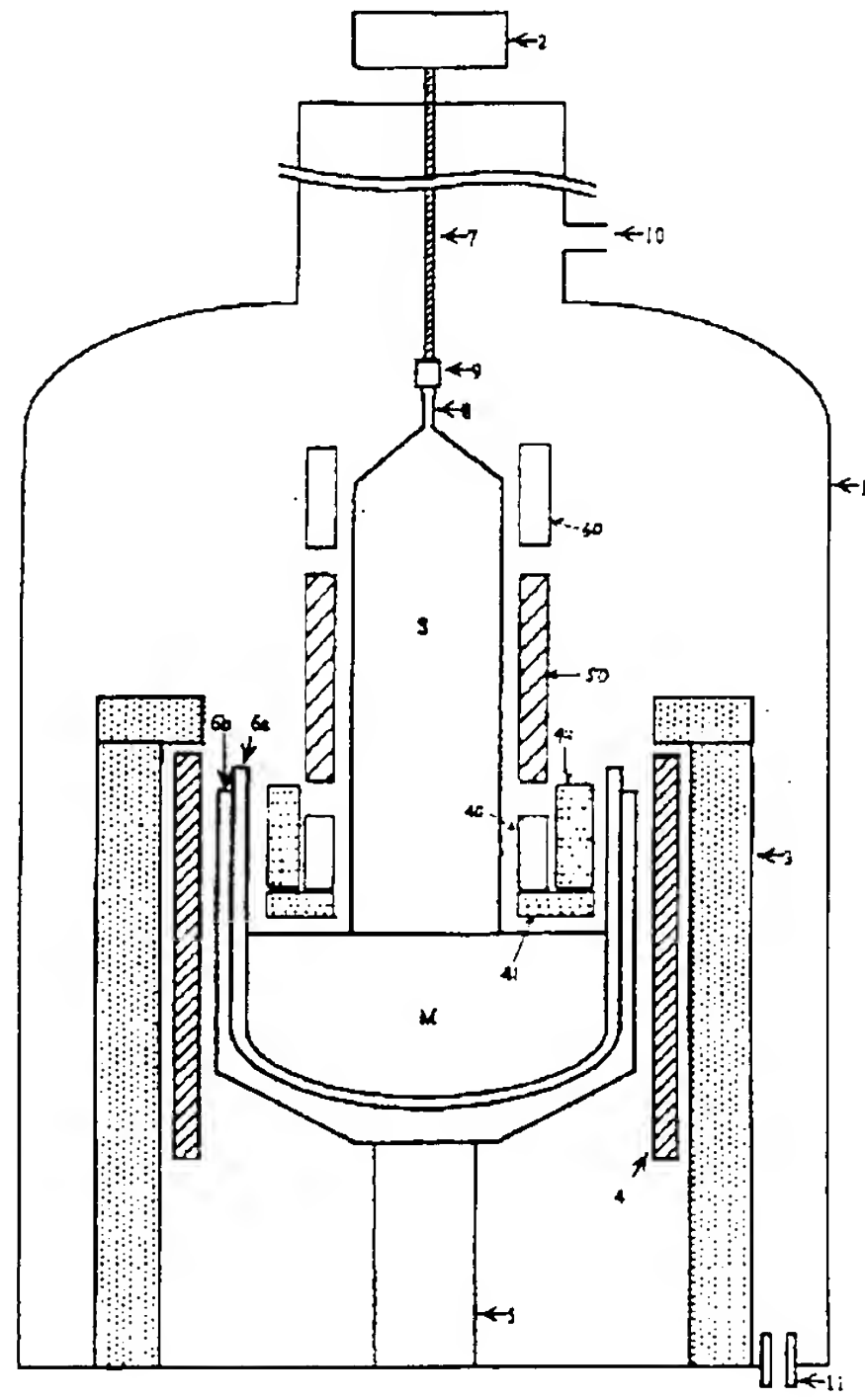
【図4】



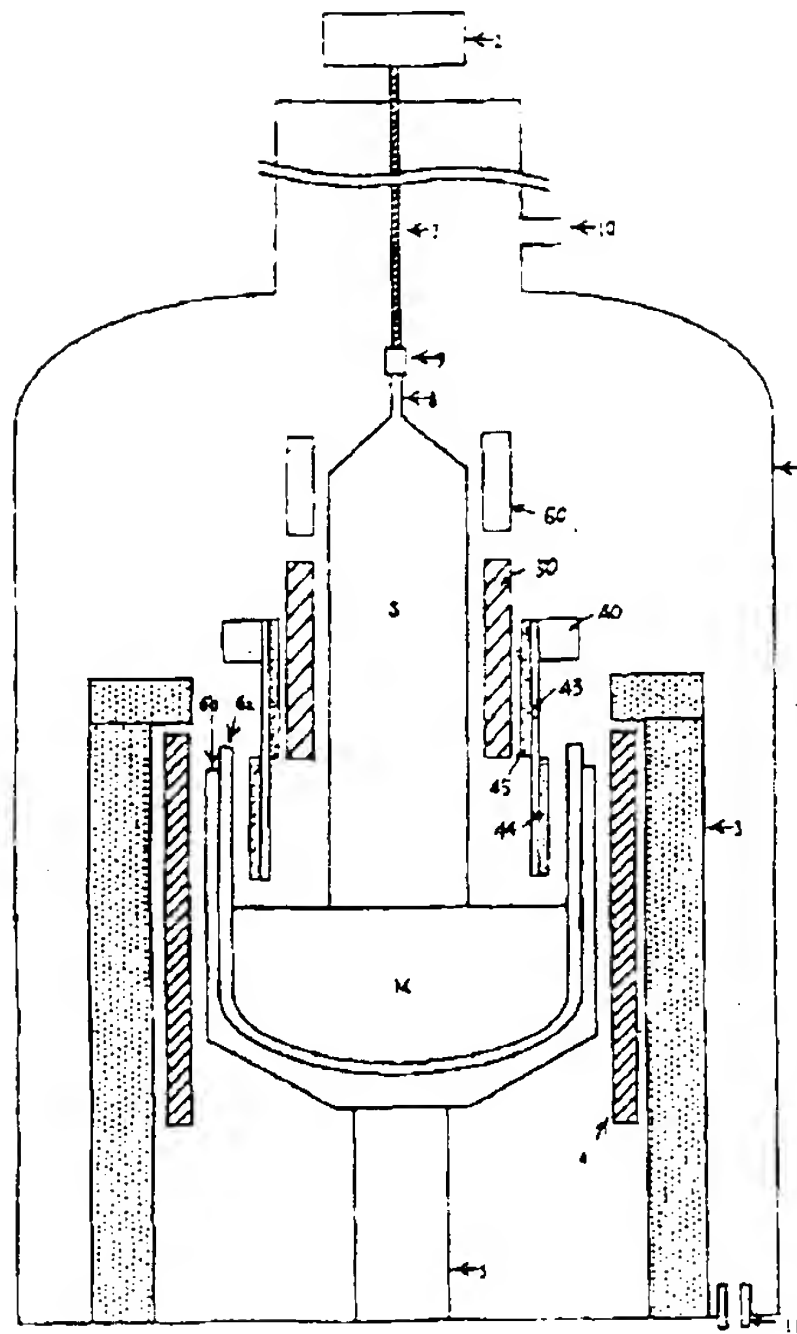
【図5】



【図6】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 岡島 正樹  
千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 長谷部 政美  
神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号  
新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 大久保 正道  
山口県光市大字島田3434番地 ニッテツ電  
子株式会社内